

实验 A3 电弧熔炼法制备 Cu-Ti-Zr 块状非晶合金及其表征

块体非晶合金又称金属玻璃，是以金属键结合的非晶态材料，其结构属于亚稳态，具有远程无序、近程有序的结构特征。90 年代块体非晶合金的出现标志着非晶合金的发展迈向了一片崭新的天地。块体非晶合金主要是通过成分设计获得的，由于其具有多种元素充分混合、均匀的特点及宏观组织均一，没有点、线、面等缺陷，因而这种特殊性使其获得了诸多的优异性能，如高强度、高抗腐蚀性能、高断裂韧性、良好软磁特性等。块体非晶合金的这些优点使其在发展与应用上具有普遍性，遍及于航空、精密设备、体育器材、化工等领域，这种把液体和固体、金属和玻璃特性汇于一体的新型亚稳态材料，已成为金属材料领域研究的热点之一。

当前制备非晶合金的主要方法是快速冷却凝固（熔融状态下的高温金属合金快速冷却为固态的一种过程，该过程是非稳定的状态，一般瞬时冷却速度极高可达至 10^5 K/s 到 10^6 K/s）。合金在快速冷却过程中，当合金的冷却速度小于合金临界冷却速度时，此时合金会发生晶化；当合金的冷却速度大于合金临界冷却速度时，合金则会向着有利于非晶的方向凝固，最终形成非晶合金。按加热方法和冷却方法不同，非晶合金的制备方法可分为：电弧熔炼法、磁悬浮熔炼法和静电悬浮熔炼法等，具体工艺如下：

1. 电弧熔炼法：在高真空条件下，利用铜坩埚冷却进行电弧熔化制备非晶合金母合金的常用工艺；

2. 磁悬浮熔炼法：感生电动势与外磁场间的斥力使试样悬浮在线

圈中，试样中的涡流使自身加热熔化，吹入惰性气体，使其冷却、凝固；

3. 静电悬浮熔炼法：试样置于静电悬浮的负电极板上，加大电压使试样悬浮于正负极板之间，激光照射试样使其熔化，停止照射，试样冷却凝固。

一. 实验目的

1. 了解和掌握非晶合金的定义、特点和应用；
2. 了解非晶合金形成原理；
3. 掌握电弧熔炼吸铸法制备块状非晶合金的基本操作步骤、非晶合金的基本表征手段、基本的力学测试方法。

二. 实验原理

1. 非晶形成原理：合金熔体从高温（熔点 T_m 以上）以足够快的冷却速率降低到一定温度（玻璃转变温度 T_g 以下）的过程中没有产生可观察到的晶体相，即晶体的形核和长大被有效的抑制。

热力学上：当金属液体冷却至熔点温度之下时，合金熔体由液态高能态转变为晶态低能态，产生形核驱动力，所以就有结晶的趋势，而非晶合金具有过冷液相区间，在发生固液转变时，仍然可以保持近似液态的结构而不发生结晶；

动力学上：结晶过程是一个晶核形成和长大的过程，这两个过程都要克服一定的能量势垒，包括形核的表面能和原子扩散激活能，当

液体冷却速率足够大时，晶体的形核和长大就有可能被抑制。

2. 非合金设计的原则 (Inoue 非晶形成三原则): a. 合金混合物中元素的种类要大于等于三种; b. 主要元素的原子半径之差要大于 12 %; c. 组元之间有负的混合热。

三、实验步骤

1. 按照化学计量比 Cu_6 (分子量 381.2760) Ti_3 (分子量 143.601) Zr (91.224) 分别称量 Cu 颗粒、Ti 颗粒和 Zr 块, 总质量尽量小于 9g, 鉴于 Zr 块坚硬而难以切割, 请先称量 Zr。

2. 实验前检查: a. 检查熔炼腔室各门阀是否处在关闭状态, 如未关闭, 请及时关闭; b. 检查机械手是否在高位, 确保其远离电极杆和熔炼工位, 以免影响操作。

3. 打开冷水机 (图 1), 注意冷水机温度一般维持在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作用, 冷水机中上面温度为当前冷水温度, 下面为设置冷水温度。



图 1、冷水机

4. 打开熔炼腔室炉门 (图 2), 把待熔炼样品放入到熔炼工位上去, 关闭炉门。



图 2、熔炼腔室炉门

5. 开真空泵，并打开挡板阀（图 3）对熔炼腔室和气路管进行抽真空，待真空度达到 2.5×10^{-3} torr 左右后关闭挡板阀，开进气阀向熔炼腔室充入高纯氦气，待真空计（图 4）示数达到一个大气压（大约 7.6×10^2 torr）后关闭进气阀，开挡板阀抽真空管，如此反复三次，待最后一次充气压强为 37 torr，关闭所有炉门和门阀，准备进行熔炼。



图 3. 挡板阀
(连接熔炼腔室和机械泵)



图 4. 真空计

6. 摇动手轮（图 5）使钨电极对准熔炼样品，调整升降手轮（图 5），确保钨电极与样品之间的距离为 1-2 mm。

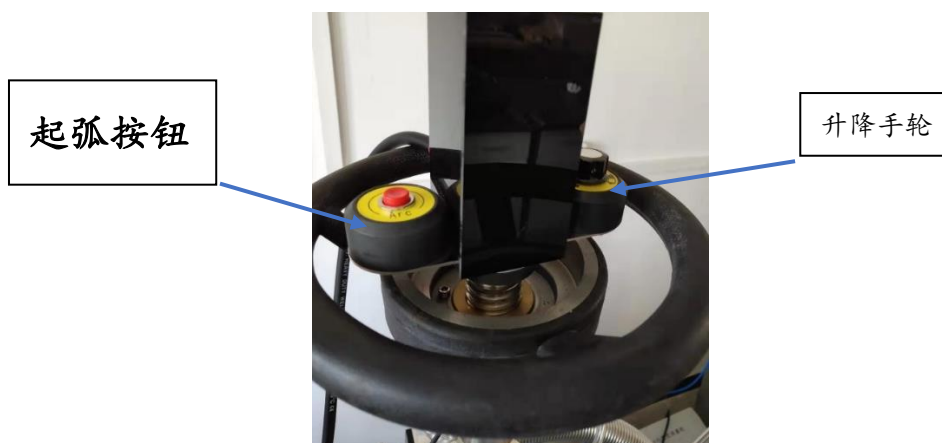


图 5. 水冷电极杆手轮

7. 分别打开电焊机的电源开关和焊机开关，按住起弧按钮开始熔炼样品，熔炼过程中要小心操作，**钨电极不要直接接触到铜坩埚上！**否则会引起合金成份的变化，重则会损坏铜坩埚。**注意一次熔炼时间不要太长**，以免高温造成钨电极上面的陶瓷护罩损坏。

8. 如果一次熔炼不容易做出均匀样品，这时需要机械手翻转样品，必要时需要多次熔炼，已达到理想状态。

9. 熔炼完成后，依次关闭电焊机、机械泵电源、氩气阀门，待样品自然冷却后打开放气阀，当真空计示数回复到大气压后，开炉门取出样品，最后关闭冷水机。

10. 应用 X 射线衍射对非晶合金的结构进行表征；

11. 样品经砂纸打磨、抛光和腐蚀后（腐蚀液为 5 % HNO_3 水溶液，在光学显微镜进行观察确定是否为非晶结构。

12. 对得到的非晶合金进行硬度测试

四、实验结果

1. 结构表征：为确定样品的结构，须进行 X-射线衍射（XRD）

分析。非晶态合金的衍射曲线通常表现为散漫的衍射峰，而晶态合金则表现为衍射曲线上强度各不相同的明锐的衍射；

2. 形貌及组织观察：母合金以及非晶样品的组织形貌在光学显微镜（Olympus DP70）观察。样品经砂纸打磨、抛光和腐蚀后（腐蚀液为 5 % HNO_3 水溶液，进行观察；

3. 硬度测试。

五、实验及操作注意事项

1. 由于非晶合金的非晶形成能力与起始原料比例有关，所以请严格按照已设定的起始物比例进行称样；

2. 在熔炼过程中，需反复熔炼以保证起始金属完全熔融。

3. 请注意单次起弧熔炼的时间，起弧时间太长会造成起弧钨电极外的陶瓷罩损坏。

六、实验思考与讨论

1. 列举金属合金应用；
2. 列举金属非晶合金应用；
3. 非晶合金的形成原理；
4. 非晶合金形成三原则；
5. 描述非金合金制备方法；